

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-037643
(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.CI.

C03C 4/00
A01N 59/16
C03C 3/062
C03C 3/066
C03C 3/093
C03C 3/17
C08K 3/40
C08L101/00

(21)Application number : 2000-222794

(71)Applicant : NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 24.07.2000

(72)Inventor : MASUDA NORIAKI
YAMANAKA TOSHIRO

(54) ANTIMICROBIAL GLASS AND ITS RESIN COMPONENTS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a consistent ZnO-B₂O₃-SiO₂ base antimicrobial glass and a resin components containing the glass which can avoid such bad influences on the resin as losing brightness and getting cloudy and rough and changing color when mixed with the resin and whose antibacterial action is improved.

SOLUTION: A characteristic of the glass is the content in % by weight of ZnO 40-70%, Ag₂O 0.01-3.0%, B₂O₃+SiO₂+P₂O₅ 20-55%, R₂O (R:Na, Li, K) 0-5%, R'₂O (R': Mg, Ca, Sr, Ba) 0-30%, Al₂O₃ 0-20%. The other characteristic is the content in % by weight of the antimicrobial glass contained in the resin components which comprises ZnO 40-70%, Ag₂O 0.01-3.0%, B₂O₃+SiO₂+P₂O₅ 20-55%, R₂O (R: Na, Li, K) 0-5%, R'₂O(R': Mg, Ca, Sr, Ba) 0-30%, Al₂O₃ 0-20%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-37643

(P2002-37643A)

(43)公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51)Int.Cl.
C 03 C 4/00
A 01 N 59/16

識別記号

F I
C 03 C 4/00
A 01 N 59/16

コード(参考)
4 G 0 6 2
A 4 H 0 1 1
Z 4 J 0 0 2

C 03 C 3/062
3/066

C 03 C 3/062
3/066

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-222794(P2000-222794)

(71)出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(22)出願日 平成12年7月24日(2000.7.24)

(72)発明者 益田 紀彰

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(72)発明者 山中 俊郎

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性ガラス及びその樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 樹脂と混合使用しても樹脂の光沢が失われて
濁ったようになったり、ざらつき感が発生したり、変色
等の悪影響を及ぼすことがなく、しかもさらに抗菌性能
を向上させたZnO-B₂O₃-SiO₂系の安定した抗
菌性ガラスとこれを含む樹脂組成物を提供することであ
る。

【解決手段】 重量%表示でZnO 40~70%、Ag₂O 0.01~3.0%、B₂O₃+SiO₂+P₂O₅,
20~55%、R₂O (R:Na、Li、K) 0~5
%、R' O (R':Mg、Ca、Sr、Ba) 0~30
%、Al₂O₃ 0~20%からなることを特徴とする。
また、抗菌性ガラスが含有されてなる樹脂組成物におい
て、該抗菌性ガラスの組成が重量%表示でZnO 40
~70%、Ag₂O 0.01~3.0%、B₂O₃+SiO₂+P₂O₅,
20~55%、R₂O (R:Na、Li、K) 0~5%、R' O (R':Mg、Ca、Sr、
Ba) 0~30%、Al₂O₃ 0~20%からなること
を特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%表示でZnO 40～70%、Ag₂O 0.01～3.0%、B₂O₃+SiO₂+P₂O₅ 20～55%、R₂O (R:Na、Li、K) 0～5%、R' O (R':Mg、Ca、Sr、Ba) 0～30%、Al₂O₃ 0～20%からなることを特徴とする抗菌性ガラス。

【請求項2】 ガラス粉末の形態で提供されることを特徴とする請求項1の抗菌性ガラス。

【請求項3】 平均粒径が0.5～20μmであること 10 を特徴とする請求項2の抗菌性ガラス。

【請求項4】 樹脂充填用として使用されることを特徴とする請求項1～3の抗菌性ガラス。

【請求項5】 抗菌性ガラスが含有されてなる樹脂組成物において、該抗菌性ガラスの組成が重量%表示でZnO 40～70%、Ag₂O 0.01～3.0%、B₂O₃+SiO₂+P₂O₅ 20～55%、R₂O (R:Na、Li、K) 0～5%、R' O (R':Mg、Ca、Sr、Ba) 0～30%、Al₂O₃ 0～20%からなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項6】 抗菌性ガラスが粉末の形態で含有されることを特徴とする請求項5の樹脂組成物。

【請求項7】 抗菌性ガラス粉末の平均粒径が0.5～20μmであること 20 を特徴とする請求項6の樹脂組成物。

【請求項8】 抗菌性ガラスの含有量が0.01～70重量%であることを特徴とする請求項5の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、抗菌性ガラスと、これを含む樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】歯ブラシ、石鹼入れ、たらい、洗面台、浴槽等の樹脂製品は、長時間高湿の条件下で使用されるので細菌や歯が増殖しやすい。細菌や歯の増殖をおさえるために、従来より樹脂に抗菌剤を混合することが行われている。抗菌剤には、抗菌性の強い銀イオンを利用したものが多く用いられており、例えば銀イオンを担持させたゼオライト粉末や、ガラス組成としてAg₂Oを含む水溶性ガラス粉末等が知られている。ところが、Ag₂O系材料は価格が高く、また、Ag₂O含有ガラス粉末は、長時間使用すると紫外線や熱等の作用で変色する傾向があり好ましくない。この傾向は樹脂製品が白色の場合には特に目立ち問題になりやすい。

【0003】そこで、ZnOを主成分とするガラスが抗菌剤として提案されている。この系のガラスは安価であり、また紫外線や熱等の作用による変色がない。例えば特開平7-257938号には、ZnO-B₂O₃-Na₂O系の組成を有する抗菌性ガラス粉末が開示されている。

【0004】しかしながら、上記したような従来公知のZnO含有ガラス粉末を樹脂と混合して使用すると、時間の経過とともに樹脂の光沢が失われて濁ったようになったり、ざらつき感が発生する等、外観上の問題が発生してしまう。

【0005】そこで、上記の問題を解決するため、本発明者らは、ZnO-B₂O₃-SiO₂系ガラスにおいて、Na₂Oの含有量を6重量%以下に制限した抗菌性ガラス粉末を特開平11-60268号で提案している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで上記のZnO系ガラスは、十分抗菌剤として市場で通用するレベルであるが、市場の抗菌剤に対する期待はどん欲であり、さらなる抗菌性能の向上が求められている。しかしながら、上記のガラスにおいて抗菌性能の向上のためにZnO成分を多量に含有させることが考えられるが、ZnO成分を多く含有するとガラスが不安定になりガラス成形時に失透する等の問題が発生する。

20 【0007】本発明の目的は、樹脂と混合使用しても樹脂の光沢が失われて濁ったようになったり、ざらつき感が発生したり、変色等の悪影響を及ぼすことがなく、しかもさらに抗菌性能を向上させたZnO系の安定した抗菌性ガラスとこれを含む樹脂組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは種々の実験を行った結果、ZnO系ガラスに少量のAg₂Oを共存させたガラス組成を用いることを見出し、本発明として提案するものである。

【0009】即ち、本発明の抗菌性ガラスは、重量%表示でZnO 40～70%、Ag₂O 0.01～3.0%、B₂O₃+SiO₂+P₂O₅ 20～55%、R₂O (R:Na、Li、K) 0～5%、R' O (R':Mg、Ca、Sr、Ba) 0～30%、Al₂O₃ 0～20%からなることを特徴とする。

40 【0010】また、本発明の樹脂組成物は、抗菌性ガラスが含有されてなる樹脂組成物において、該抗菌性ガラスの組成が重量%表示でZnO 40～70%、Ag₂O 0.01～3.0%、B₂O₃+SiO₂+P₂O₅ 20～55%、R₂O (R:Na、Li、K) 0～5%、R' O (R':Mg、Ca、Sr、Ba) 0～30%、Al₂O₃ 0～20%からなることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の抗菌性ガラスは、ZnO含有量の多いZnO系ガラスに少量のAg₂Oを添加してさらなる抗菌性の向上を図ったものである。従来のAg₂O系抗菌性ガラスでは、十分な抗菌性能を持たすためにAg₂Oの添加量を多くする必要があった。このため原料コストの上昇及び加熱や紫外線照射による変色な

どの問題が発生しやすかったが、少量のAg₂Oの添加ではこのような問題は生じない。

【0012】次に、上記の組成範囲に限定した理由を下記に示す。

【0013】ZnOは抗菌性を与える主要因子であり、Zn²⁺イオンとして抗菌性を付与する。ZnOの含有量は40～70重量%、好ましくは41～67重量%である。ZnOが40重量%より少なくなるとガラスの抗菌性能が低下し、Ag₂Oを多量に入れないと抗菌力の向上が困難である。一方、70重量%を超えるとガラス化が困難になる。
10

【0014】Ag₂Oはガラスの抗菌性能を向上させる目的で使用する。Ag₂Oの含有量は0.01～3.0重量%、好ましくは0.05～3.0重量%である。Ag₂Oが0.01重量%より少くなるとガラスの抗菌力の向上効果としては不足する。一方、Ag₂Oが3.0重量%を超えると樹脂の変色を起こしやすくなり、また原料コストが高くなる。

【0015】B₂O₃+SiO₂+P₂O₅はガラス形成成分であり、B₂O₃+SiO₂+P₂O₅の含有量は20～55重量%、好ましくは20～50重量%である。B₂O₃+SiO₂+P₂O₅が20重量%より少なくなるとガラス化が困難になる。一方、B₂O₃+SiO₂+P₂O₅が55重量%を超えるとガラスの耐水性が大きくなりすぎて、Zn²⁺やAg⁺イオンが溶出しにくくなり、抗菌性能の低下につながる。
20

【0016】R₂O (R: Na, Li, K)はガラスの溶融性を改善する目的で5重量%まで添加してもよい。しかし、上記したように変色等の樹脂の外観に影響を及ぼすため、できれば2重量%以下にするのが好ましい。

【0017】R' O (R': Mg, Ca, Sr, Ba)については、ガラスの粘性を下げる効果があり、ガラスの溶融を助けるフラックスのような働きをする。30重量%まで、好ましくは20重量%まで添加することができる。

【0018】Al₂O₃についても同様にガラス化を助け、20重量%まで、好ましくは15重量%まで添加することができる。

【0019】ところで、ZnO系ガラスは、具体的には、ZnO-B₂O₃系ガラス、ZnO-SiO₂系ガラス、ZnO-P₂O₅系ガラスの3つに大別することができる。

【0020】ZnO-B₂O₃系ガラスは、重量%と表示でZnO 40～70%，Ag₂O 0.01～3.0%，B₂O₃+SiO₂+P₂O₅ 20～55%，なお、B₂O₃ 1～40%，SiO₂ 0～35%，P₂O₅ 0～40%であり、R₂O (R: Na, Li, K) 0～5%，R' O (R': Mg, Ca, Sr, Ba) 0～30%，Al₂O₃ 0～20%からなる。
40

【0021】ZnO-SiO₂系ガラスは、重量%の表

示でZnO 40～70%，Ag₂O 0.01～3.0%，B₂O₃+SiO₂+P₂O₅ 20～55%，なお、SiO₂ 1～35%，B₂O₃ 0～40%，P₂O₅ 0～40%であり、R₂O (R: Na, Li, K) 0～5%，R' O (R': Mg, Ca, Sr, Ba) 0～30%，Al₂O₃ 0～20%からなる。

【0022】ZnO-P₂O₅系ガラスは、重量%の表示でZnO 40～70%，Ag₂O 0.01～3.0%，B₂O₃+SiO₂+P₂O₅ 20～55%，なお、P₂O₅ 1～40%，B₂O₃ 0～40%，SiO₂ 0～35%であり、R₂O (R: Na, Li, K) 0～5%，R' O (R': Mg, Ca, Sr, Ba) 0～30%，Al₂O₃ 0～20%からなる。

【0023】本発明の抗菌性ガラスは、例えば粉末状、繊維状、フレーク状等種々の形態で提供することができる。中でもガラス粉末の形態で提供すると比表面積が大きくなるため、高い抗菌性能が得られる。ガラス粉末の場合、平均粒径が0.5～20μm、好ましくは1.0～10μmである。つまりガラス粉末の平均粒径が0.5μmより小さいと凝集効果により、樹脂等に混練し難くなり、20μmより大きくなると単位重量当りのZn²⁺イオン、Ag⁺イオンの溶出量が小さくなり好ましくない。

【0024】本発明の抗菌性ガラスは、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の充填用抗菌剤として使用可能である。例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンオキシド系樹脂、ポリフェニルサルファイド系樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ユリア系樹脂、ポリイミド系樹脂、脂肪族系ナイロン樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニデン樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フッ素系樹脂又はシリコーン系樹脂、主要なエンジニアリングプラスティック等これら複合体、およびガラス繊維、ボロン繊維、炭素繊維で強化されたものにも使用可能である。

【0025】なお、本発明の抗菌性ガラスは樹脂充填用に限られるものではなく、例えばガラスやセラミックの抗菌性釉薬、金属の抗菌性塗料等、種々の抗菌用途に使用可能である。

【0026】本発明の樹脂組成物は、上記した抗菌性ガラスを含有するものであり、その含有量は0.01～70重量%、特に0.05～30重量%であることが望ましい。このように含有量を限定した理由は、0.01重量%より少ないと樹脂に十分な抗菌性を付与しにくくなる。一方、ガラスの含有量が70重量%を超えると、樹脂内の分散が困難になり、マスター・バッチ成形の限界である。また、抗菌性能の効果もほとんど変わらないため、コスト的にあまり有効ではないからである。
50

【0027】なお本発明の樹脂組成物においては、抗菌性ガラス以外にも、通常樹脂に含有される各種の添加物を含有させることが可能である。

【0028】

* 【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0029】

【表1】

*

試料 No.	実施例									比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
組成											
ZnO	59.0	64.5	54.9	43.3	43.4	62.5	43.5	64.9	42.5	59.8	31.5
Ag ₂ O	1.0	0.5	0.1	0.2	2.5	1.0	1.5	0.5	2.5	-	1.0
B ₂ O ₃	25.0	20.0	30.0	30.5	7.1	17.7	35.0	3.7	-	25.3	13.5
SiO ₂	10.0	10.0	10.0	8.7	-	-	10.0	30.0	34.8	10.1	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	35.7	17.3	-	-	-	-	54.0
MgO	5.0	5.0	5.0	4.3	-	-	-	-	-	5.0	-
CaO	-	-	-	-	11.3	-	7.0	-	12.9	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	13.0	-	-	1.0	10.9	7.3	-	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-	1.5	2.0	-	-	-	-
MIC*	200	400	400	400	100	400	100	400	200	500	800

* : 抗菌性 (MIC : $\mu\text{g}/\text{ml}$)

【0030】表1は、本発明の実施例（試料No. 1～9）と比較例（試料No. 10、11）を示している。

※よるMIC測定法に則り、MIC値として抗菌性を評価した。（試験菌：大腸菌）表1から明らかなように、

【0031】各試料は次のようにして作製した。

すべての実施例でMIC値が400 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) 以下であった。抗菌技術製品協議会の示す抗菌剤としての基準値の800 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) 以下を十分にクリアしていることから、良好な抗菌性を示すことがわかる。比較例のAg₂O含まないNo. 10の試料は500 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)、ZnO含有量の少ないNo. 11は800 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)であり、何れも抗菌剤としての基準値を満たすものの各実施例と比べると抗菌性能は劣っていた。

【0032】まず、上記の原料を所定の混合量になるよう十分に混合した後、白金ロジウム合金坩堝に入れ、1200～1550°Cで4時間溶融した。溶融後、肉厚が約1mmのフィルム状カレットに成形した。これをポールミルによって粉碎し、目開き50ミクロンの篩を通して、ガラス粉末の平均粒径が空気透過式比表面積測定装置（株）島津製作所製で約5 μm になるように調整し、試料を得た。

【0033】抗菌性については、抗菌技術製品協議会の

定める試験法「抗菌剤の抗菌力評価試験法最小発育阻止

濃度測定法I（1998年度改訂版）液体培地希釈法に※

【0034】

【表2】

試料No.	実施例1		比較例10	
	(Ag ₂ O 1.0wt%)	増減値差	樹脂の外観	(Ag ₂ Oなし)
（抗菌性ガラス添加率）				
0. 1 (96)	3. 0	良	0. 47	良
0. 2 (96)	> 4. 2	良	0. 82	良
0. 3 (96)	> 4. 2	良	1. 2	良
0. 5 (96)	> 4. 2	良	> 4. 2	良

抗菌性有り：増減値差 ≥ 2. 0

【0035】次に、さらにAg₂O添加による効果を示すために、No. 1及びNo. 10の抗菌性ガラスとボリブロビレン樹脂を、抗菌性ガラスの含有量が0. 1～0. 5%になるように混合し、約50×50×2 mmの板状に成形し、その抗菌性及び樹脂の外観について評価した。それらの結果を表2に示す。

【0036】抗菌試験方法は、抗菌技術製品協議会の「抗菌加工製品の抗菌力試験法I（1998年度版）フ

ィルム密着法」を用いて測定を行った。（試験菌：大腸菌）この試験法では増減値差が2. 0以上であれば抗菌性ありと評価する。樹脂の外観については、樹脂板を500時間煮沸した後、樹脂の表面を試験前と比較して、初期の光沢を維持しているものを良、白く濁って光沢を失っているものを不良とした。

【0037】表2より、Ag₂Oを含まないガラス粉末を用いた比較例（No. 10）では、抗菌性ガラスの含

有量を0.5%以上にすると十分優れた抗菌性を示す。
一方、Ag₂Oを含むガラスを用いた実施例（No.1）では、樹脂に充填する抗菌性ガラスの量が0.1%でも十分な抗菌性を発揮しており、コストパフォーマンスの向上が図れる。なお、実施例と比較例とも樹脂製品の外観には影響を及ぼさなかった。それゆえ、樹脂充填用抗菌性ガラスとして好ましいものである。

【0038】

*

*【発明の効果】以上説明したように、本発明の抗菌性ガラスはガラスとして安定しており、また樹脂に充填しても十分な抗菌性を付与することができる。しかも樹脂製品の外観に影響を及ぼさないので、樹脂充填用抗菌剤として好ましい。

【0039】それゆえ、清潔さが要求される歯ブラシ、石鹼入れ、たらい、洗面台、浴槽等の樹脂製品等の用途に好適に使用される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.*	識別記号	F I	マークド(参考)
C 0 3 C	3/093 3/17	C 0 3 C	3/093 3/17
C 0 8 K	3/40	C 0 8 K	3/40
C 0 8 L	101/00	C 0 8 L	101/00

F ターム(参考) 4G062 AA10 BB01 BB07 BB09 DA01
DA02 DA03 DA04 DA05 DA06
DB01 DB02 DB03 DB04 DC01
DC02 DC03 DC04 DC05 DC06
DD01 DD02 DD03 DD04 DD05
DD06 DE05 DE06 DF01 EA01
EA02 EA03 EA10 EB01 EB02
EB03 EC01 EC02 EC03 ED01
ED02 ED03 ED04 EE01 EE02
EE03 EE04 EF01 EF02 EF03
EF04 EG01 EG02 EG03 EG04
FA01 FA10 FB01 FC01 FD01
FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01
FK01 FL01 GA01 GA10 GB01
GC01 GD01 GE01 HH01 HH03
HH04 HH05 HH07 HH09 HH11
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01
JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01
KK03 KK05 KK07 KK10 MM15
NN40
4H011 AA02 BA01 BB18 BC18 DA02
DD07
4J002 AA001 BB001 BC061 BD041
BD101 BD121 BE021 BF021
BG001 BN151 CC031 CC181
CC211 CD001 CF001 CF061
CG001 CH021 CK021 CL001
CM041 CN011 CP031 DL006
FA086 FD186 GC00 GG01

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox